

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251480

(43)公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51)IntCl.[°] 識別記号

C 0 8 L 53/02

C 0 8 J 3/20

C 0 8 K 3/00

5/01

5/14

C E S

F I

C 0 8 L 53/02

C 0 8 J 3/20

C 0 8 K 3/00

5/01

5/14

C E S Z

Sept 1998

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-76706

(22)出願日 平成9年(1997) 3月13日

(71)出願人 000250384

理研ビニル工業株式会社

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

(72)発明者 田坂 道久

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

理研ビニル工業株式会社内

(72)発明者 田村 昭裕

東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号

理研ビニル工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 松井 光夫

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物の製造法

(57)【要約】

【課題】 柔軟性に富み、耐熱変形性、機械的強度及び成形加工性に優れた熱可塑性エラストマー組成物の製造法を提供する。

【解決手段】 (a) ビニル芳香族化合物から作られる重合体ブロックと、共役ジエン化合物から作られる重合体ブロックとからなるブロック共重合体、及び／又はこれを水素添加して得られるブロック共重合体、(b) 非芳香族系のゴム用軟化剤、(c) シングルサイト触媒で重合された、ポリエチレン又はエチレン共重合体、

(d) ポリプロピレン又はプロピレン共重合体、及び

(e) 無機充填剤を混練して熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法であって、(a)、(b)、(d)及び(e)の全量と(c)の一部分とを予め混練し、その後又は同時に有機パーオキシドと混練し、次に(c)の残部を混練する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、及び/又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体 100重量部、(b) 非芳香族系のゴム用軟化剤 40～240重量部、(c) シングルサイト触媒にて重合された、ポリエチレン又はエチレンを主体とする共重合体 5～300重量部、(d) ポリプロピレン又はプロピレンを主体とする共重合体 5～60重量部、及び(e) 無機充填剤 0～100重量部を熔融混練して熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法であって、(I) 成分(a)、(b)、(d)及び(e)の全量と成分(c)の一部分とを予め熔融混練し、その後又は同時に(f)有機パーオキシドと熔融混練し、次いで、(II) 得られた熔融混練後の生成物と成分(c)の残部とを熔融混練することを特徴とする方法。

【請求項2】 工程(I)と(II)において使用する成分(c)の重量比が、90:10～10:90である請求項1記載の製造法。

【請求項3】 成分(f)を、成分(a)～(d)の合計100重量部に対して0.1～1.5重量部用いる請求項1又は2記載の製造法。

【請求項4】 成分(f)と共に、更に(g)架橋助剤を(a)～(d)の合計100重量部に対して0.1～3.5重量部用いて工程(I)を行う請求項1～3のいずれか一つに記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱可塑性エラストマー組成物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ゴム的な材料であって、加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、履物、雑貨等の分野で注目されている。

【0003】このような熱可塑性エラストマーとして、現在、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリスチレン系、ポリ塩化ビニル系等の種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

【0004】これらのうちで、スチレン・ブタジエン・ブロックポリマー(SBS)、スチレン・イソブレン・ブロックポリマー(SIB)等のポリスチレン系熱可塑性エラストマー及びこれらの水素添加物は、柔軟性に富み、常温で良好なゴム弾性を有し、かつ、これらより得られる熱可塑性エラストマー組成物は加工性に優れている。

【0005】しかし、これらのブロック共重合体組成物は高温時、特に100℃における圧縮永久歪みが不十分

であるばかりか、特に80℃以上における引張特性が著しく悪化しており、従来の加硫ゴムの用途で要求されている性能レベルに到達していないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、柔軟性に富み、耐熱変形性、機械的強度及び成形加工性に優れた熱可塑性エラストマー組成物の製造法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく種々の検討を行った。その結果、有機パーオキシドがポリエチレンの架橋及びポリプロピレンの分子切断に作用するラジカルを発生すること、とりわけポリプロピレンの分子切断により大きく作用して、得られるエラストマー組成物の物性低下を招くことに着目し、有機パーオキシドの存在下における熔融混練に際して、下記のように熔融時の流動性を増大せしめるために必要な最小量のポリプロピレンを添加すると共に適切な分散性が得られるポリエチレン量を採用すると、ポリエチレンの架橋とゴム成分の分散を促進せしめることができ優れた特性を有する熱可塑性エラストマー組成物を製造し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、(1) (a) ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、及び/又は、これを水素添加して得られるブロック共重合体 100重量部、(b) 非芳香族系のゴム用軟化剤 40～240重量部、(c) シングルサイト触媒にて重合された、ポリエチレン又はエチレンを主体とする共重合体 5～300重量部、(d) ポリプロピレン又はプロピレンを主体とする共重合体 5～60重量部、及び(e) 無機充填剤 0～100重量部を熔融混練して熱可塑性エラストマー組成物を製造する方法であって、(I) 成分(a)、(b)、(d)及び(e)の全量と成分(c)の一部分とを予め熔融混練し、その後又は同時に(f) 有機パーオキシドと熔融混練し、次いで、(II) 得られた熔融混練後の生成物と成分(c)の残部とを熔融混練することを特徴とする方法である。

【0009】好ましい態様として、(2) 工程(I)と(II)において使用する成分(c)の重量比が、90:10～10:90である上記(1)記載の製造法、

(3) 成分(f)を、成分(a)～(d)の合計100重量部に対して0.1～1.5重量部用いる上記(1)又は(2)記載の製造法、(4) 成分(f)と共に、更に(g)架橋助剤を(a)～(d)の合計100重量部に対して0.1～3.5重量部用いて工程(I)を行う上記(1)～(3)のいずれか一つに記載の製造法、

(5) (h) 酸化防止剤を、(a)～(d)の合計10

0重量部に対して3.0重量部以下用いて工程(I)を行う上記(1)~(4)のいずれか一つに記載の製造法、(6)工程(II)において、更に成分(d)を加えて溶融混練する上記(1)~(5)のいずれか一つに記載の製造法を挙げることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

成分(a)

ブロック共重合体は、ビニル芳香族化合物から主として作られる少なくとも2つの重合体ブロックAと、共役ジエン化合物から主として作られる少なくとも1つの重合体ブロックBとからなるブロック共重合体、及び/又はこれを水素添加して得られるものである。例えば、A-B-A、B-A-B-A、A-B-A-B-Aなどの構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいは、これを水素添加して得られるものである。このブロック共重合体は全体として、ビニル芳香族化合物を好ましくは5~60重量%、特に好ましくは20~50重量%含む。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックAは、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは70重量%以上のビニル芳香族化合物、及び任意的成分たとえば共役ジエン化合物から作られたホモ重合体又は共重合体ブロックである。共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBは、好ましくは50重量%以上、特に好ましくは70重量%以上の共役ジエン化合物、および任意的成分例えばビニル芳香族化合物から作られたホモ重合体又は共重合体ブロックである。また、これらのビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA、共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、分子鎖中の共役ジエン化合物又はビニル芳香族化合物由来の単位の分布がランダム、テーパード(分子鎖に沿ってモノマー成分が増加又は減少するもの)、一部ブロック状又はこれらの任意の組合せでなっているもよい。ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロックA又は共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBがそれぞれ2個以上ある場合には、各重合体ブロックはそれぞれが同一構造であっても異なる構造であってもよい。

【0011】ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第3ブチルスチレンなどのうちから1種又は2種以上を選択でき、なかでもスチレンが好ましい。また共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンなどのうちから1種又は2種以上が選ばれ、なかでもブタジエン、イソプレン及びこれらの組合せが好ましい。

【0012】共役ジエン化合物を主体とする重合体ブロックBにおいて、そのマイクロ構造を任意に選ぶことができ、例えばポリブタジエンブロックにおいては、1,2

-マイクロ構造が好ましくは20~50重量%、特に好ましくは25~45%である。ポリイソブレンブロックにおいてはイソプレンの好ましくは70~100重量%が1,4-マイクロ構造を有し、かつイソブレンに由来する脂肪族二重結合の好ましくは少なくとも90%が水素添加されたものが好ましい。

【0013】ブロック共重合体の数平均分子量は、好ましくは5,000~1,500,000、より好ましくは10,000~550,000、更に好ましくは100,000~400,000の範囲であり、分子量分布は10以下である。

【0014】ブロック共重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであってもよい。

【0015】これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報に記載された方法により、リチウム触媒又はチーグラー型触媒を用い、不活性媒体中でブロック重合させて得ることができる。水素添加する方法も公知である。

【0016】成分(b)

非芳香族系のゴム用軟化剤としては、非芳香族系の鉱物油又は液状若しくは低分子量の合成軟化剤が挙げられる。一般にゴム用鉱物油軟化剤は、芳香族環、ナフテン環及びパラフィン鎖が組合った混合物であって、一般に、パラフィン鎖炭素数が全炭素数の50%以上を占めるものをパラフィン系、ナフテン環炭素数が30~40%を占めるものをナフテン系、芳香族炭素数が30%以上を占めるものを芳香族系と呼び区別されている。本発明の成分(b)として用いられるゴム用鉱物油軟化剤は、上記のパラフィン系及びナフテン系が好ましい。芳香族系の軟化剤は、成分(a)との関係で分散性が悪く好ましくない。成分(b)として、パラフィン系の鉱物油軟化剤が特に好ましく、パラフィン系のなかでも芳香族環成分の少ないものが特に適している。

【0017】該非芳香族系のゴム用軟化剤は、37.8℃における動的粘度が好ましくは20~500cst、流動点が好ましくは-10~-15℃、引火点(COC)が好ましくは170~300℃を示す。

【0018】成分(b)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限が240重量部、好ましくは180重量部であり、下限が40重量部、好ましくは80重量部である。上記上限を超えると、軟化剤のブリードアウトを生じ易く、最終製品に粘着性を与えるおそれがあり、機械的性質も低下する。上記下限未満では、実用的には差支えないが、製造時に混練機の負荷が大きくなり、剪断発熱による分子切断が生じる。また、得られる組成物の柔軟性が損なわれる。

【0019】成分(c)

50 ポリエチレン又はエチレンを主体とするオレフィン系重

合体としては、高密度ポリエチレン（低圧法ポリエチレン）、低密度ポリエチレン（高圧法ポリエチレン）、線状低密度ポリエチレン（エチレンと少量の好ましくは1～10モル%のブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの α -オレフィンとのコポリマー）などのポリエチレン、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、エチレン-アクリル酸エステルコポリマーなどの中から選ばれた1種又は2種以上が好ましく用いられる。特に好ましいのはメタロセン触媒（シングルサイト触媒）を用いて製造された、密度0.90 g/cm³以下のエチレン・オクテン・コポリマー又は密度0.90 g/cm³以上のエチレン・ヘキセン・コポリマーである。これらのT_mが100℃以下のものは、遅くとも架橋時まで添加して架橋することが必要である。該架橋によりT_mがなくなりオクテンの融解が生じなくなる。架橋後に添加を行うと、30～60℃のオクテンの融解が残存し、耐熱性が低下する。

【0020】例えば、特開昭61-296008号公報に記載された方法に従い、支持体及び周期律表の4b族、5b族並びに6b族の金属の少なくとも1つを含むメタロセンとアルモキサンとの反応生成物で構成され、当該反応生成物が支持体の存在のもとで形成される事を特徴とするオレフィン重合体触媒によって重合されたオレフィン系重合体が挙げられる。

【0021】特開平3-163008号公報に記載された、元素の周期律表の3族（スカンジウム以外）、4～10族又はランタナイド系列の金属、及び拘束誘起部分で置換された脱局在化 π 結合部分を含む金属配位錯体であって、該錯体が該金属原子のまわりに拘束幾何形状を持っていて該局在化置換 π 結合部分の中心と少なくとも1つの残存置換分の中心との間の金属角度が該拘束誘起置換分が水素によって置換されていることのみ異なる比較錯体中のこのような角度により小さく、そして更に1つ以上の脱局在化置換 π 結合部分を含むそのような錯体について錯体のそれぞれに金属原子ごとにその1つのみが環状の脱局在化置換 π 結合部分であることを特徴とする金属配位錯体より重合されたオレフィン系重合体が挙げられる。

【0022】成分(c)は好ましくは、温度190℃、荷重2.16 kgにおけるMFRが好ましくは0.1～10.0 g/10分、より好ましくは0.3～5.0 g/10分である。成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限が300重量部、好ましくは250重量部であり、下限が5重量部である。下限未満では効果がなく、上限を越えると、得られるエラストマー組成物の柔軟性が失われ、ゴム用軟化剤(b)のブリードアウトが生じ易くなる。

【0023】成分(d)

ポリプロピレン又はプロピレンを主体とする共重合体は、得られる組成物のゴム分散を良好にし、かつ成形品

の外観を良好にする効果を有するものである。該成分は、パーオキシドの存在下に加熱処理することによって熱分解して分子量を減じ、溶融時の流動性が增大するオレフィン系の重合体又は共重合体（パーオキシド分解型オレフィン系樹脂）であり、例えば、アイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他の α -オレフィン例えばエチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンなどとの共重合体を挙げることができる。

【0024】ホモ部分のDSC測定による結晶化度は好ましくはT_mが150℃～167℃、 ΔH_m が25 mJ/mg～83 mJ/mgの範囲のものである。結晶化度はDSC測定のT_m、 ΔH_m から推定することができる。上記の範囲外では、得られるエラストマー組成物の100℃以上におけるゴム弾性が改良されない。

【0025】成分(d)のMFR (ASTM D-1238, L条件, 230℃)は、好ましくは0.1～50 g/10分、更に好ましくは0.5～20 g/10分である。上記下限未満では、得られるエラストマー組成物の成形性が低下し、上記上限を超えては、得られるエラストマー組成物のゴム弾性が悪化する。

【0026】成分(d)の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限が60重量部、好ましくは30重量部であり、下限が5重量部、好ましくは10重量部である。下限未満では、得られるエラストマー組成物の成形性が悪化し、上限を超えた場合は、得られるエラストマー組成物の硬度が高くなり過ぎ柔軟性が失われてゴムの感触の製品が得られないばかりか、ブリードアウトが認められる。

【0027】また、該成分(d)は、有機パーオキシドの存在下での溶融混練後において、組成物の硬度の調整、あるいは成形性の調整例えば外観や収縮率の調整のために更に混練することもできる。この際、成分(d)のMFR (ASTM D-1238, L条件, 230℃)は、好ましくは0.1～200 g/10分、更に好ましくは0.5～60 g/10分である。該範囲外では、上記と同一の弊害を生じるため好ましくない。この際の配合量は、成分(a)100重量部に対して、上限が好ましくは50重量部、特に好ましくは20重量部であり、下限が好ましくは5重量部、特に好ましくは10重量部である。下限未満では、得られるエラストマー組成物の成形性の調整が十分とは言えず、上限を超えた場合は、得られるエラストマー組成物の硬度が高くなり過ぎ柔軟性が失われてゴムの感触の製品が得られない。

【0028】成分(e)

必要に応じて、無機充填剤を配合することができる。無機充填剤は成形品の圧縮永久歪みなど一部の物性を改良する効果のほかに、増量による経済上の利点を有する。用いられる無機充填剤としては、炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、クレイ、硫酸バリウム、天然珪酸、合成珪酸（ホワイトカーボン）、酸

Copolymer
wherein main
component is
polypropylene or propylene

McGraw

化チタン、カーボンブラックなどがある。これらのうち、炭酸カルシウム、タルクが特に好ましい。配合量は成分(a)100重量部に対して、100重量部までである。100重量部を越えると、得られるエラストマー組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなって柔軟性が失われ、ゴムの感度の製品が得られなくなる。

【0029】成分(f) *peroxide*
有機パーオキシドは、成分(c)の架橋を促進せしめると共に、成分(d)の分子切断を促進して溶融混練時の組成物の流動性を増大せしめてゴム成分の分散を良好にせしめるものである。該成分としては、例えば、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド等を挙げることができる。これらのうちで、臭気性、着色性、スコーチ安全性の観点から、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3が特に好ましい。

【0030】成分(f)の配合量は、上記の成分(a)~(e)の配合割合、特に得られる熱可塑性エラストマーの品質を考慮して決定されるが、上記の成分(a)~(d)の合計100重量部に対して、上限が好ましくは1.5重量部、特に好ましくは1.0重量部であり、下限が好ましくは0.1重量部である。上記上限を超えては、成形性が悪くなり、上記下限未満では、架橋を十分達成できず、得られるエラストマーの耐熱性、機械的強度が低い。

【0031】成分(g)

成分(g)架橋助剤は、本発明のエラストマー組成物の製造法において、上記の(f)有機パーオキシドによる架橋処理に際して配合することができ、これにより均一かつ効率的な架橋反応を行うことができる。(g)架橋助剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタ

リレート、アリルメタクリレートのような多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチレート又はビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーを配合することができる。上記の架橋助剤のうち、トリエチレングリコールジメタクリレートが特に好ましく、該化合物は、取扱いが容易であると共に、組成物中の主成分である

(c)への相溶性が良好であり、かつパーオキシド可溶化作用を有し、パーオキシドの分散助剤として働くため、熱処理による架橋が均一かつ効果的になされ、硬さとゴム弾性のバランスのとれた熱可塑性エラストマーが得られうる。該架橋助剤の配合量も、上記の成分(a)~(e)の配合割合、特に得られる熱可塑性エラストマーの品質を考慮して決定されるが、上記の成分(a)~(d)の合計100重量部に対して、上限が3.5重量部、好ましくは2.5重量部であり、下限が0.1重量部である。上記上限を超えては、自己重合性により架橋の度合いが低下して効果が得られなくなり、上記下限未満では、該物質の効果を十分達成できない。

【0032】なお、本発明の組成物は上記の成分のほか用途に応じて、各種のブロッキング防止剤、シール性改良剤、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、結晶核剤、着色剤、難燃剤等を含むことも可能である。ここで、酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-p-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4,4-ジヒドロキシジフェニル、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタンなどのフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤等が挙げられる。このうちフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。酸化防止剤は、上記の成分(a)~(d)の合計100重量部に対して、上限が3.0重量部、好ましくは1.0重量部である。

【0033】本発明のエラストマー組成物の製造法は、

(I)成分(a)、(b)、(d)及び(e)の全量と成分(c)の一部分とを予め溶融混練し、その後又は同時に(f)有機パーオキシドと溶融混練し、次いで、

(II)得られた溶融混練後の生成物と成分(c)の残部とを溶融混練する方法である。

【0034】該方法において、成分(c)は工程(I)と(II)とに分けられて溶融混練される。その分配比率は、重量比で好ましくは90:10~10:90、特に好ましくは50:50~20:80である。工程(I)において溶融混練する量が多すぎると、架橋が進み過ぎることにより製造時の混練機の負荷が大きくなり、剪断発熱による分子切断が生じ、また、(c)の分散性が悪化して得られるエラストマー組成物の特性に悪影響を及ぼす。少なすぎれば適切な架橋が得られないので好ましくない。

【0035】上記の成分(g)架橋助剤を使用するに際しては、好ましくは成分(f)有機パーオキシドと共に工程(I)において溶融混練される。これにより上記効果を達成し得るのである。

【0036】次に、本発明の製造法の一実施態様を記載する。例えば、まず、成分(a)、(b)、(d)及び(e)の全量と成分(c)の一部に、所望により、酸化防止剤、光安定剤、顔料、難燃剤、滑剤等を加えて溶融混練する。溶融混練の方法に特に制限はなく、通常公知の方法を使用し得る。例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー又は各種のニーダー等を使用し得る。ここで、溶融混練の温度は、好ましくは160~180℃である。該溶融混練により得られた生成物に、次いで、成分(f)及び好ましくは成分(g)を加えて溶融混練する。これにより成分(c)の部分架橋を達成し得る。該溶融混練は、例えば、一般に二軸押出機、バンバリーミキサー等により実施される。続いて、該溶融混練により得られた生成物に、成分(c)の残部及び所望により成分(d)を更に加えて溶融混練を行う。架橋のための溶融混練の温度は、好ましくは180~240℃、特に好ましくは180~220℃である。該溶融混練には、例えば、単軸押出機、二軸押出機、ロール、バンバリーミキサー又は各種のニーダー等を使用し得る。例えば、L/Dが4.7以上の二軸押出機、バンバリーミキサーを用いることにより、上記操作を連続して行うこともできる。

【0037】以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0038】

【実施例】実施例及び比較例において用いた評価方法は次の通りである。

- 1) 硬さ JIS K 7215に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを用いた。
- 2) 引張強さ JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。試験温度は室温(23℃)、60℃、80℃とし、引張速度は500mm/分とした。
- 3) 引張伸び JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。
- 4) 100%伸び応力 JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。
- 5) 反発弾性 BS903に準拠し、試験片は4mm厚プレスシートを使用した。
- 6) 圧縮永久歪み JIS K 6262に準拠し、試験片は6.3mm厚プレスシートを使用した。100℃×70時間、25%変形の条件にて測定した。

7) 引裂強度 JIS K 6301に準拠し、試験片は2.5mm厚プレスシートを、ダンベルでB型に打抜いて使用した。引張速度は500mm/分とした。

8) 耐油性 JIS K 6301に準拠し、試験片は1mm厚プレスシートを、ダンベルで3号型に打抜いて使用した。ASTM2号油を使用し、100℃×24時間の引張強さ残率、伸び残率を測定した。引張速度は500mm/分とした。

9) 成形性 型締め圧120トンの射出成形機で、12.5×13.5×1mmのシートを下記の条件で成形した。

【0039】

成形温度	220℃
金型温度	40℃
射出速度	55mm/秒
射出圧力	1400kg/cm ²
保圧圧力	400kg/cm ²
射出時間	6秒
冷却時間	45秒

20 デラミネーション、変形及び著しく外観を悪化させるようなフローマークの有無により評価した。

【0040】

○: 良い

×: 悪い

10) ブリードアウト性

上記成形品を100℃×22時間の環境下で50%圧縮した後、目視による低分子量物のブリード及びブルーミングの有無、更に触感によるベトツキの有無により評価した。

30 【0041】

○: 良い

×: 悪い

11) DSC測定

上記成形品から約20mgを切り出しDSC測定用サンプルとした。DSC220C(SII、セイコー電子工業株式会社製)を用いて、-50℃~200℃の範囲を10℃/分でDSC測定を行い、ガラス転移点(T_{g1})、融点(T_{m1}、T_{m2})、結晶化温度(T_{c1}、T_{c2})を求めた。ここで、T_{m1}、T_{c1}は、ポリエチレンに起因するものであり、T_{m2}、T_{c2}は、ポリプロピレンに起因するものである。

12) 光沢

上記成形品をJIS Z 8741に準拠して光沢を測定した。数値が大きいほど表面が滑らかであることを示し、数値が小さいほど表面が荒れていることを示す。

【0042】実施例及び比較例において用いた各成分は下記の通りである。

成分(a): 水添ブロック共重合体
クラレ株式会社製 セプトン 4077 (商標)
50 スチレン含有量: 30重量%

イソブレン含有量：70重量%

数平均分子量：260,000

重量平均分子量：320,000

分子量分布：1.23

水素添加率：90%以上

成分(b)：ゴム用軟化剤

出光興産株式会社製 ダイアナプロセスオイル PW-90 (商標)

重量平均分子量：539

パラフィン系炭素数：71%

ナフテン系炭素数：29%

成分(c)：

(c-1) エチレン-オクテン共重合体

ダウ・ケミカル日本株式会社製 エンゲージ EG8150 (商標)

密度：0.868g/cm³、メルトインデックス(190℃、荷重2.16kg)：0.5g/10分

(c-2) エチレン-ヘキセン共重合体

三井石油化学工業株式会社製 SP2520 (商標)

密度：0.928g/cm³、メルトインデックス(190℃、荷重2.16kg)：1.7g/10分

(c-3) ポリエチレン(成分(c)の比較用であり、シングルサイト触媒にて重合されたものではない通常のポリエチレンである。)

出光石油化学株式会社製 V-0398CN (商標)

密度：0.907g/cm³、メルトインデックス(190℃、荷重2.16kg)：3.3g/10分

成分(d)：プロピレンホモ重合体

三井石油化学工業株式会社製 PP CJ700 (商標)

結晶化度：Tm 166℃、ΔHm 82mJ/mg *

表1

各成分の配合量(重量部)	実施例				
	1	2	3	4	5
(a)	100	100	100	100	100
(b)	150	150	140	140	150
(c-1)	30+0	10+0	10+0	10+0	30+0
(c-2)	50+25	50+25	50+50	50+100	50+25
(d)	15	15	15	15	15
(e)	60	60	60	60	0
(f)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
(g)	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
(h)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

【0046】

*成分(e)：無機充填剤

炭酸カルシウム、三共精粉株式会社製 RS400 (商標)

成分(f)：有機パーオキシド

化薬アクゾ株式会社製 カヤヘキサAD (商標)

その他の成分

(g) 架橋助剤：新中村化学株式会社製 NKエステル3G (商標)

(h) 酸化防止剤：日本チバガイギー株式会社製 Irganox B220 (商標)

10

【0043】

【実施例1～5及び比較例1～10】表1及び3に示す量(重量部)の各成分を使用した。まず、成分(a)、(b)、(d)、(e)及び(h)の全量と成分(c)の一部分(表1及び3中の「+」記号の前に記載した量)をL/Dが62.5の二軸押出機に一括投入して混練温度180～240℃、スクリュウ回転数350rpmで溶融混練を開始した。次に、成分(f)及び(g)の全量をサイドフィードして溶融混練を継続した。続いて、成分(c)の残部(表1及び3中の「+」記号の後に記載した量)をサイドフィードして溶融混練して、ペレット化した。得たペレットを所定の型枠に入れ、220℃、50kg/cm²の条件でプレスして、上記評価方法(1)～(8)用の夫々のシートを作った。評価方法(9)～(11)については、上記のようにして得たペレットを評価方法(9)に記載した条件で射出成形して夫々の試験に供した。

【0044】結果は表2及び4に示す。

【0045】

30

【表1】

【表2】

表 2

組成物の性状	実施例				
	1	2	3	4	5
比重	0.98	0.98	0.99	0.98	0.90
硬度(HDA15秒後)	58	85	69	80	75
引張強さ(MPa) 28℃	9.5	11.9	13.1	15.1	12.4
60℃	1.5	1.8	2.1	3.5	2.0
80℃	0.5	0.7	1	1.6	0.7
引張伸び(%)	910	780	840	850	1180
100%伸び応力(MPa)	1.5	2.1	2.2	3.1	2.0
引張強さ(kN/m)	27	35	37	42	35
反発弾性率(%)	42	41	41	40	55
圧縮永久歪(%)	63	63	66	68	82
耐油性(引張強さ残率)(%)	8	10	12	15	10
(伸び残率)(%)	11	12	13	14	14
成形性	○	○	○	○	○
ブリードアウト性	○	○	○	○	○
DSC測定結果(℃)					
Tg1	29.4	-	-	-	-
Tm1	115.5	-	-	-	-
Tm2	-	-	-	-	-
Tc1	86.6	-	-	-	-
Tc2	102.3	-	-	-	-
光沢(%)	37	-	-	-	-

【0047】

* * 【表3】

表 3

各成分の配合量(重量部)	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(a)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(b)	150	20	250	140	140	140	140	140	150	150
(c-1)	30+0	10+0	10+0	3+0	10+0	10+0	10+0	10+0	30+0	-
(c-2)	50+25	50+100	50+100	0	50+300	50+50	50+50	50+50	75+0	-
(c-3) 比較成分	-	-	-	-	-	-	-	-	-	105
(d)	15	15	15	15	15	0	80	15	15	15
(e)	60	60	60	60	60	60	60	150	60	60
(f)	0	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
(g)	0	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
(h)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

【0048】

【表4】

表 4

組成物の性状	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
比重	0.98	1	0.94	0.99	0.96	0.99	0.98	1.08	0.98	0.98
硬度(HDA15秒後)	59	93	54	48	91	58	83	80	63	65
引張強さ(MPa) 23℃	15.5	18.5	9.8	7.2	19.8	4.8	11.9	9.2	7.5	12.0
60℃	0.3	-	-	-	4.8	-	2	-	-	-
80℃	0	-	-	-	2	-	1.1	-	-	-
引張伸び(%)	800	230	450	480	790	80	670	240	650	480
100%伸び応力(MPa)	1.3	5.3	1.8	1.2	5.2	-	4.2	2.8	1.5	2.1
引裂強さ(kN/m)	30	62	30	-	74	15	51	12	35	27
反発弾性率(%)	46	35	38	-	34	40	36	25	41	42
圧縮永久歪(%)	67	83	70	-	72	73	68	80	55	63
耐油性(引張強さ残率)(%)	0	-	-	-	31	-	18	10	18	10
(伸び残率)(%)	0	-	-	-	85	-	23	5	15	12
成形性	○	×	○	×	○	×	○	×	○	△
ブリードアウト性	○	○	×	○	×	○	×	○	○	○
DSC測定結果(℃)										
T _{g1}	28.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T _{m1}	116.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T _{m2}	157.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T _{c1}	87.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
T _{c2}	102.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
光沢(%)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10

実施例1は、本発明の方法により製造した樹脂組成物であり、一方、比較例1は、実施例1と同一条件下、成分(f)及び(g)を添加しなかったものである。比較例1では、耐油性が著しく低いことが分かった。また、DSCの測定結果から、実施例1において、ポリエチレンの融解温度(T_{m1})が低下し、ポリプロピレンの融解(T_{m2})は消失した。ポリエチレン、ポリプロピレンの結晶化温度(T_{c1}、T_{c2})はわずかではあるが低下した。これより実施例1では、ポリエチレンとポリプロピレンとの間に何等かの相互作用が生じ、部分相溶に近い状態が生じているものと考えられる。また、ガラス転移点(T_{g1})は、実施例1において上昇し、また顕著となった。これは、本発明の方法によりポリエチレンの結晶-非結晶の相分離が顕著になったためであると考えられる。

【0049】実施例2～4は、成分(c)の配合量を変えたものである。いずれも良好な特性値を示した。また該配合量を増加すると各特性値はより良好になることが分かった。実施例5は、成分(e)を含まないものである。同様に良好な特性値を示した。

【0050】一方、比較例2は、成分(b)の添加量を本発明の範囲未満にしたものである。引張伸びが非常に小さく、また、成形性が悪かった。比較例3は、成分(b)の添加量が本発明の範囲を超えたものである。引張伸びが非常に小さく、ブリードアウトが顕著であっ

た。比較例4は、成分(c)の添加量が本発明の範囲未満であり、かつ前段の混練において一括して配合したものである。引張伸びが非常に小さく、また、成形性が悪かった。比較例5は、成分(c)の添加量が本発明の範囲を超えたものである。ブリードアウト性が悪かった。比較例6は、成分(d)を配合しなかったものである。引張伸びが著しく小さく、また、成形性が悪かった。比較例7は、成分(d)の添加量が本発明の範囲を超えたものである。引張伸びが小さく、ブリードアウト性が悪かった。比較例8は、成分(e)の添加量が本発明の範囲を超えたものである。引張伸び、引裂強さ、反発弾性率、耐油性が悪く、また、成形性も悪かった。比較例9は、実施例1と同一配合比において、全成分を一括して溶融混練したものである。実施例1と比べて、引張強さ、引張伸びが低い。また、硬度も高くなり柔軟性が低下することも分かった。比較例10は、実施例1の成分(c)に代えて、シングルサイト触媒にて重合されたものでない通常のポリエチレンを用いたものである。実施例1と比べて、引張伸びが低く、硬度も高くなり柔軟性が低下することも分かった。また、光沢が著しく低下して、成形品表面の光沢性が著しく悪くなることも分かった。これは、実施例1に比べて、樹脂の分散性が悪いことが原因であると考えられる。

【0051】

【発明の効果】本発明は、柔軟性に富み、耐熱変形性、

30

40

50

機械的強度及び成形加工性に優れた熱可塑性エラストマ

一組成物の製造法を提供する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶C 0 8 L 23/04
23/10

識別記号

F I

C 0 8 L 23/04
23/10